

DOCKET NO.: 213301US0PCT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: MAAS Heiko et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HEREWITH

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/EP00/02416

INTERNATIONAL FILING DATE: March 17, 2000

FOR: PROCESS FOR THE PREPARATION OF SURFACTANT ALCOHOLS AND SURFACTANT ALCOHOL ETHERS, THE PREPARED PRODUCTS AND THEIR USE

**REQUEST FOR CONSIDERATION OF DOCUMENTS
CITED IN INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Assistant Commissioner for Patents

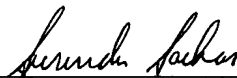
Washington, D.C. 20231

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that applicant(s) request that the Examiner consider the documents cited in the International Search Report according to MPEP §609 and so indicate by a statement in the first Office Action that the information has been considered. When the Form PCT/DO/EO/903 indicates both the search report and copies of the documents are present in the national stage file, there is no requirement for the applicant(s) to submit them (1156 O.G. 91 November 23, 1993).

Respectfully submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618
Surinder Sachar
Registration No. 34,423



22850

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 1/97)



PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner
 US Department of Commerce
 United States Patent and Trademark
 Office, PCT
 2011 South Clark Place Room
 CP2/5C24
 Arlington, VA 22202
 ETATS-UNIS D'AMERIQUE
 in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 07 November 2000 (07.11.00)	
International application No. PCT/EP00/02416	Applicant's or agent's file reference NAE19980876
International filing date (day/month/year) 17 March 2000 (17.03.00)	Priority date (day/month/year) 19 March 1999 (19.03.99)
Applicant MAAS, Heiko et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:
 17 October 2000 (17.10.00)

in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election was
 was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer R. E. Stoffel
Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Telephone No.: (41-22) 338.83.38

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT
 AN DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts NAE19980876	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 00/ 02416	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 17/03/2000
	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 19/03/1999
Anmelder BASF AKTIENGESELLSCHAFT	

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 2 Blätter.

Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbaren **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

in der internationalen Anmeldung in Schriftlicher Form enthalten ist.

zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3. Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der **Bezeichnung der Erfindung**

wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der **Zusammenfassung**

wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der Zeichnungen ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. —

wie vom Anmelder vorgeschlagen

keine der Abb.

weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.



INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 00/02416

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 C07C2/10 C07C11/02 C07C29/16 C07C31/125 C07C41/03
 C07C43/13 C07F9/11 C07F9/09

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE
 Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 7 C07C C07F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
 WPI Data, EPO-Internal, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 43 39 713 A (BASF) 24. Mai 1995 (1995-05-24) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ---	1
A	GB 1 471 481 A (UOP) 27. April 1977 (1977-04-27) das ganze Dokument ---	1
A	DE 196 04 466 A (BASF) 14. August 1997 (1997-08-14) das ganze Dokument -----	1, 12, 16

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 21. Juni 2000	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 29/06/2000
--	---

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter English, R
---	---



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Info on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/02416

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 4339713 A	24-05-1995	DE 59407191 D	03-12-1998
		WO 9514647 A	01-06-1995
		EP 0730567 A	11-09-1996
		ES 2122510 T	16-12-1998
		JP 9505618 T	03-06-1997
		US 5849972 A	15-12-1998
		-----	-----
GB 1471481 A	27-04-1977	CA 1023389 A	27-12-1977
		DE 2415902 A	17-10-1974
		ES 424954 A	01-06-1976
		FR 2224430 A	31-10-1974
		IT 1013103 B	30-03-1977
		JP 50029505 A	25-03-1975
-----	-----	-----	-----
DE 19604466 A	14-08-1997	CA 2197111 A	09-08-1997
		EP 0787486 A	06-08-1997
		JP 9227335 A	02-09-1997
		US 5756078 A	26-05-1998
-----	-----	-----	-----



PATENT COOPERATION TREATY

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

To:

ISENBRUCK, Günter
Patent- und Rechtsanwälte
Bardehle, Pagenberg, Dost,
Altenburg, Geissler, Isenbruck
Theodor-Heuss-Anlage 12
D-68165 Mannheim
ALLEMAGNE

Date of mailing (day/month/year) 15 May 2000 (15.05.00)	
Applicant's or agent's file reference NAE19980876	IMPORTANT NOTIFICATION
International application No. PCT/EP00/02416	International filing date (day/month/year) 17 March 2000 (17.03.00)
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 19 March 1999 (19.03.99)
Applicant BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al	

- The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
- This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
- An asterisk(*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
- The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
19 Marc 1999 (19.03.99)	199 12 418.3	DE	02 May 2000 (02.05.00)

<p>The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland</p> <p>Facsimile No. (41-22) 740.14.35</p>	<p>Authorized officer</p> <p>N. Lindtner</p> <p>Telephone No. (41-22) 338.83.38</p>
---	---

T 16

VERTRAG ÜBER INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

REC'D 27 FEB 2001

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts NAE19980876PC	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/02416	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 17/03/2000	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 19/03/1999
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C07C2/10		
Anmelder BASF AKTIENGESELLSCHAFT		

1. Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.



2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 5 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.

Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

Diese Anlagen umfassen insgesamt Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I Grundlage des Berichts
- II Priorität
- III Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 17/10/2000	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 14.02.2001
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Slootweg, A Tel. Nr. +49 89 2399 8326 



I. Grundlage des Berichts

1. Dieser Bericht wurde erstellt auf der Grundlage (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten.*):

Beschreibung, Seiten:

1-21 ursprüngliche Fassung

Patentansprüche, Nr.:

1-18 ursprüngliche Fassung

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

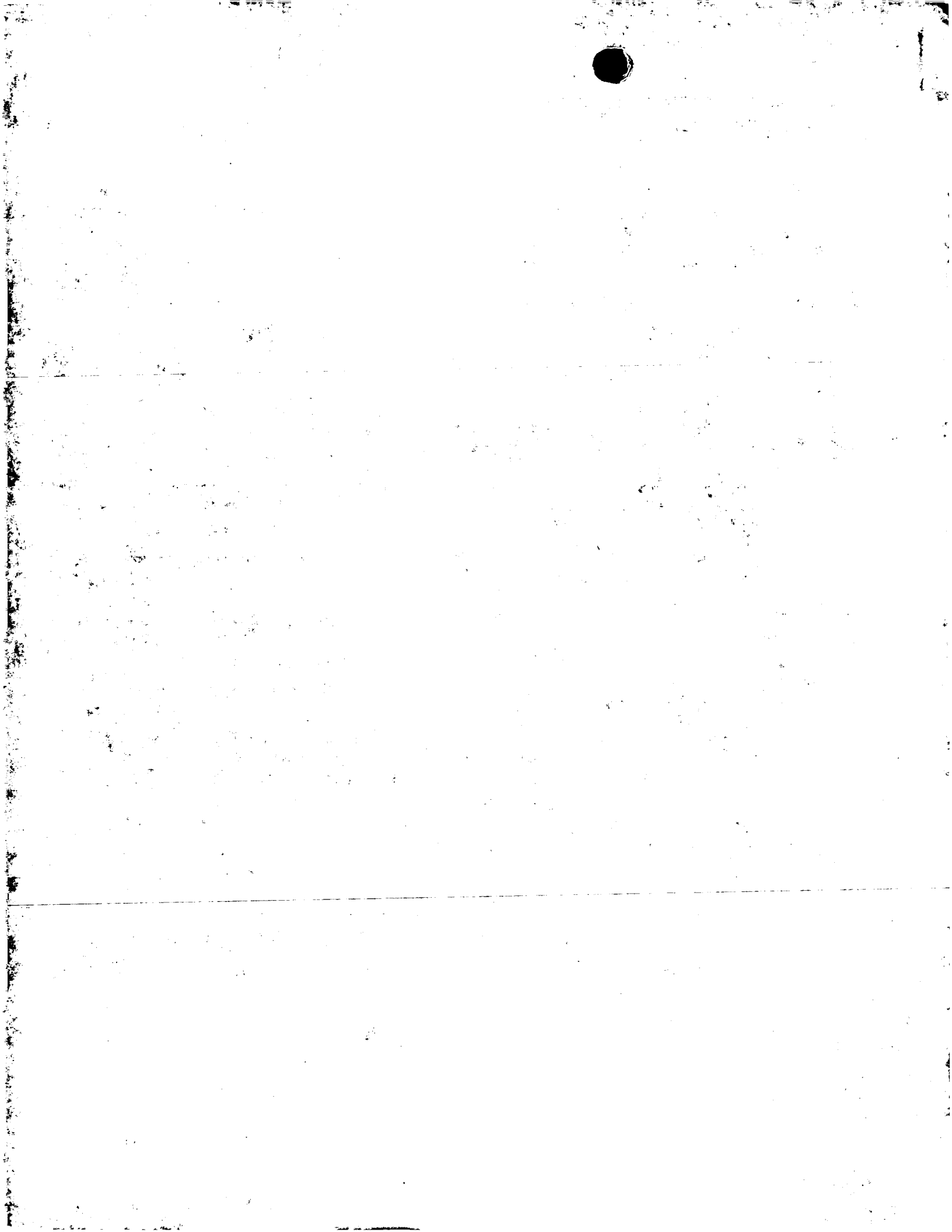
- die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- Beschreibung, Seiten:
- Ansprüche, Nr.:
- Zeichnungen, Blatt:



5. Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N) Ja: Ansprüche 1-18
 Nein: Ansprüche

Erfinderische Tätigkeit (ET) Ja: Ansprüche 1-18
 Nein: Ansprüche

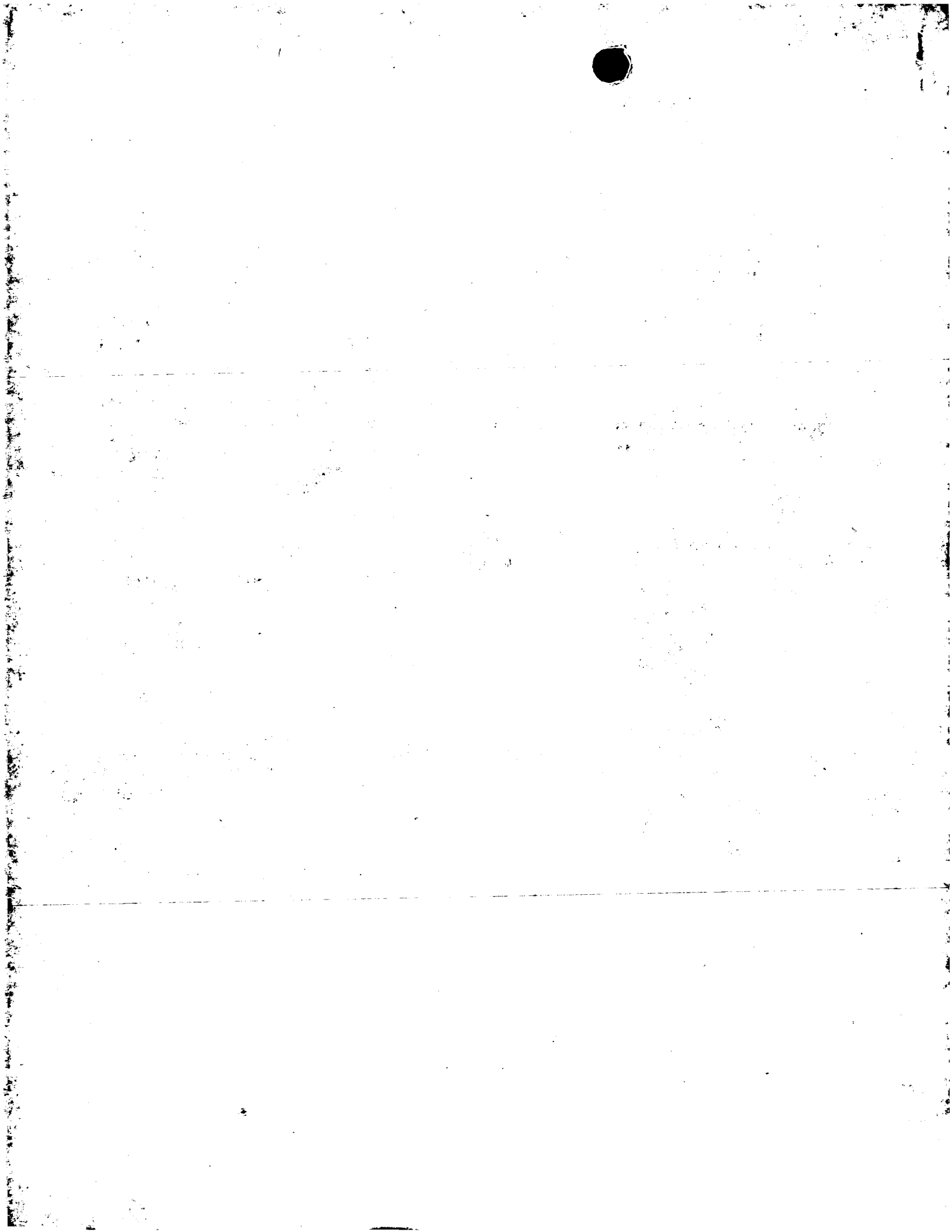
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA) Ja: Ansprüche 1-18
 Nein: Ansprüche

2. Unterlagen und Erklärungen
siehe Beiblatt

VII. Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung

Es wurde festgestellt, daß die internationale Anmeldung nach Form oder Inhalt folgende Mängel aufweist:
siehe Beiblatt

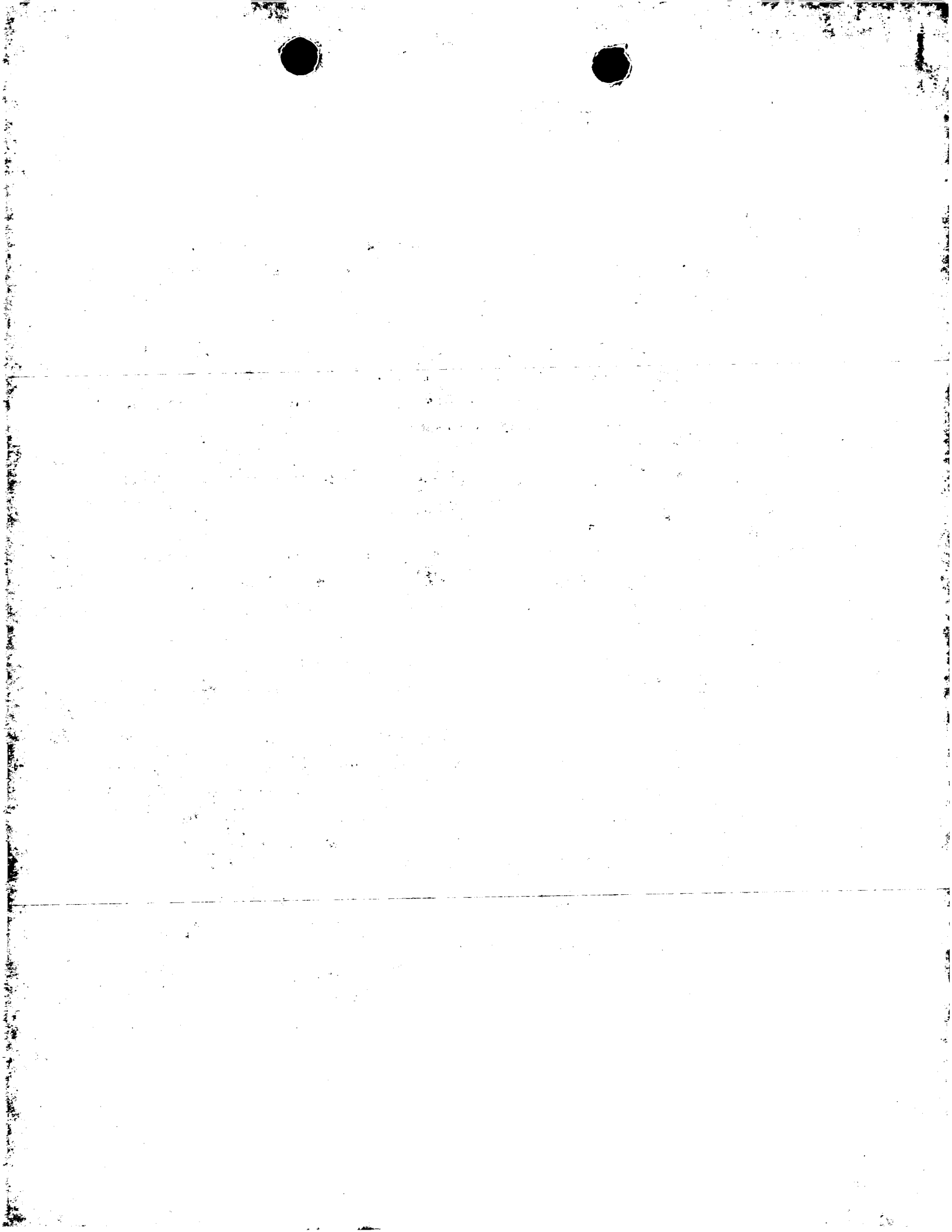
0101



Zu Punkt V

Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Dokument DE-A-4 339 713 (D1) wird als nächstliegender Stand der Technik betrachtet. Dieses Dokument offenbart ein katalytisches Verfahren zum Oligomerisieren von unverzweigten C₂ bis C₆-Olefinen die für die Herstellung von Weichmachern verwendet werden können.
2. Die Aufgabe der vorliegende Anmeldung ist ein neues Verfahren zur kostengünstige Herstellung von Tensidalkoholen, die eine niedrige Ökotoxizität und hohe Bioabbaubarkeit besitzen.
3. Die Lösung ist das Verfahren gemäß Anspruch 1 [Schritte a) bis c)], das sich dadurch kennzeichnet, daß man als Ausgangsmaterial ein Olefin einsetzt das insgesamt mindestens 60 Gew.% Hexenisomere enthält wovon 30 bis 80 Gew.% lineare Hexenisomere. Ein solches Ausgangsmaterial wird in D1 nicht beschrieben. Anspruch 1 erfüllt somit die Erfordernisse des Art. 33 (2) PCT.
4. In Beispiel 3 von D1 wird als Ausgangsmaterial **lineares Olefin** umgesteuzt, daß ein Butan/Buten Mischung ist wovon 33 Gew.% aus n-, i-Butan besteht und die übrige 67 Gew.% aus 11 Gew.% 1-Buten, 35 Gew.% trans-2-Buten, 20 Gew.% cis-2-Buten, und nur 1 Gew.%-i-Buten. Dieses Dokument führt weg von die Verwendung von verzweigten Olefinen als Ausgangsmaterial. Obwohl der Fachmann durchaus eine Mischung von verzweigte und lineare Olefinen hätte einsetzen können gibt es kein Hinweis, dass sich auf diese Weise gute Tensidalkohole oder Ethern davon herstellen lassen. Anspruch 1 erfüllt somit auch die Erfordernisse des Art. 33 (3) PCT.
5. Die unabhängige Ansprüche 5 und 12 betreffen bzw. Olefingemische (nach Schritt a), und Tensidalkohole und Alkoxylierungsprodukte [(Zwischen)Produkte die nach Schritt a) und b) oder a), b), und c) hergestellt werden. Diese Produkte formen eine Alternative zu bekannten produkten und haben vorteilhafte eigenschaften



d.h. niedrige Ökotoxizität und gute Bioabbaubarkeit. Diese Ansprüche erfüllen somit auch die Erfordernisse der Art. 33 (2) und (3) PCT.

6. Die Ansprüche 2-4 und 13 sind von den Ansprüchen 1 bzw. 12 abhängig. Die Ansprüche 14-18 betreffen die Verwendung von Tensidalkohole gemäß den Ansprüchen 12-13. Diese Ansprüche erfüllen somit auch die Erfordernisse der Art. 33 (2) und (3) PCT.

Zu Punkt VII

Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung

7. Im Widerspruch zu den Erfordernissen der Regel 5.1 a) ii) PCT werden in der Beschreibung weder der in dem Dokument D1 offenbarte einschlägige Stand der Technik noch dieses Dokument angegeben.



Translation

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

10

Applicant's or agent's file reference NAE19980876PC	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP00/02416	International filing date (<i>day/month/year</i>) 17 March 2000 (17.03.00)	Priority date (<i>day/month/year</i>) 19 March 1999 (19.03.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C07C 2/10		
Applicant BASF AKTIENGESELLSCHAFT		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.

2. This REPORT consists of a total of 5 sheets, including this cover sheet.

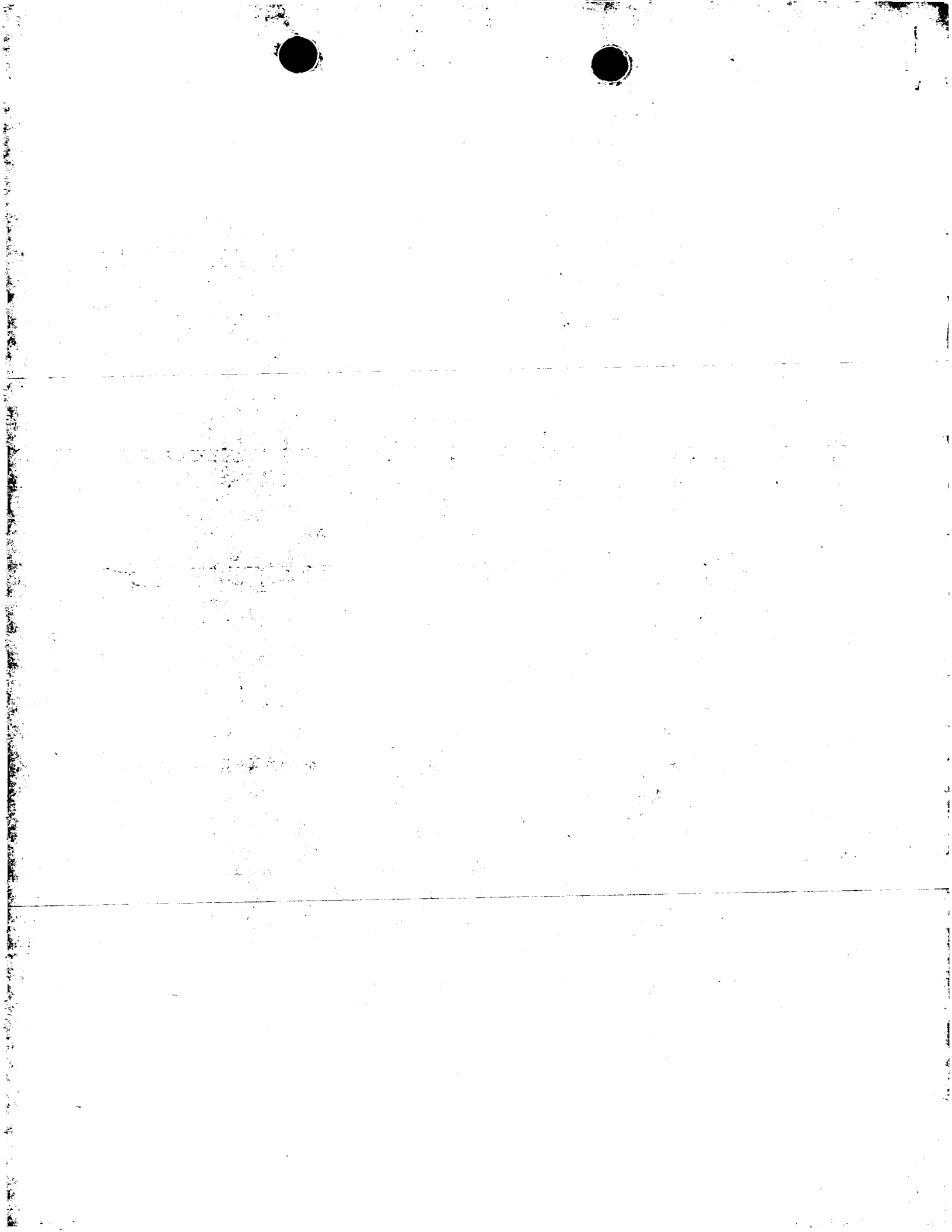
This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of _____ sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I Basis of the report
- II Priority
- III Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV Lack of unity of invention
- V Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI Certain documents cited
- VII Certain defects in the international application
- VIII Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 17 October 2000 (17.10.00)	Date of completion of this report 14 February 2001 (14.02.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.



INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP00/02416

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of (*Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.*):

- the international application as originally filed.
- the description, pages 1-21, as originally filed,
pages _____, filed with the demand,
pages _____, filed with the letter of _____,
pages _____, filed with the letter of _____.
- the claims, Nos. 1-18, as originally filed,
Nos. _____, as amended under Article 19,
Nos. _____, filed with the demand,
Nos. _____, filed with the letter of _____,
Nos. _____, filed with the letter of _____.
- the drawings, sheets/fig _____, as originally filed,
sheets/fig _____, filed with the demand,
sheets/fig _____, filed with the letter of _____,
sheets/fig _____, filed with the letter of _____.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- the description, pages _____
- the claims, Nos. _____
- the drawings, sheets/fig _____

3. This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

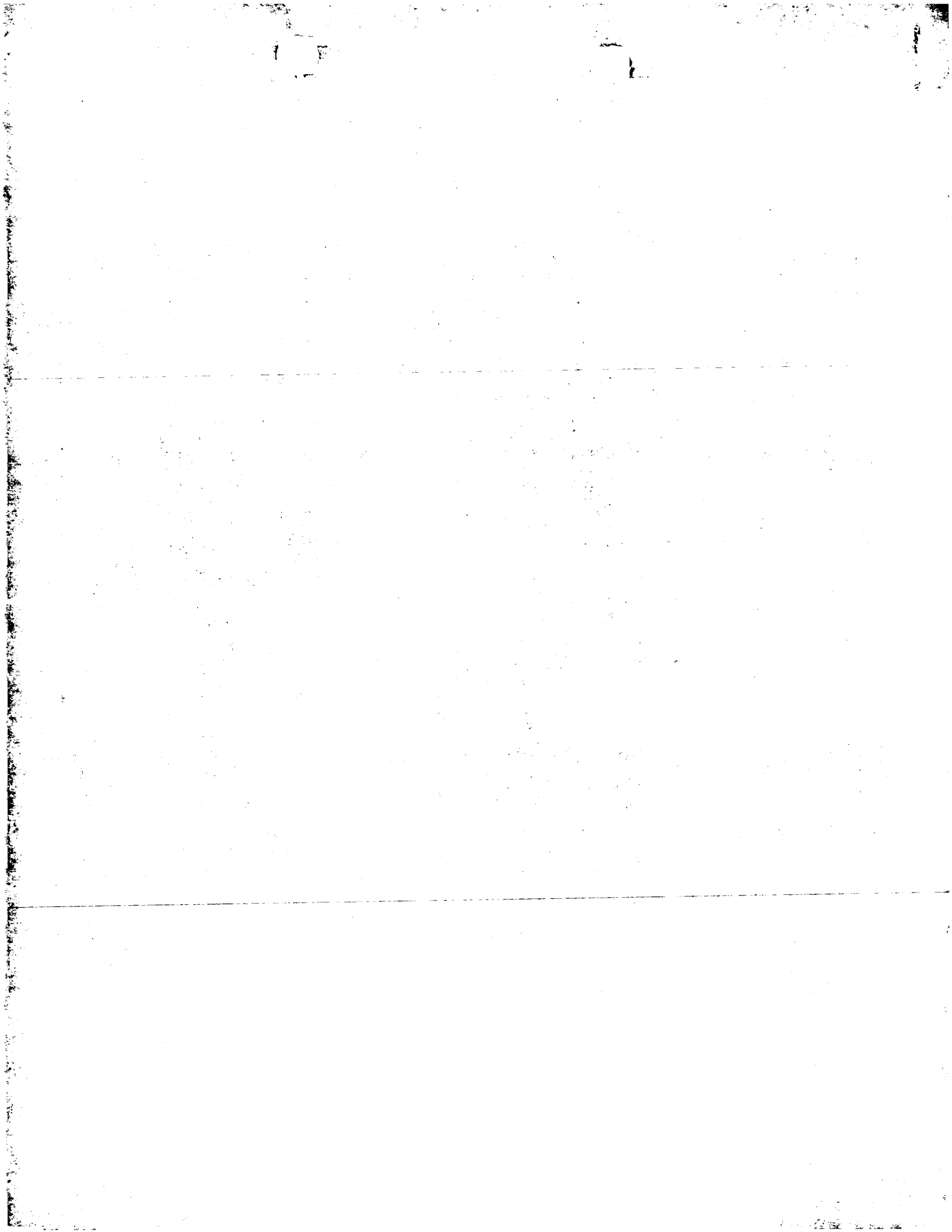
Novelty (N)	Claims	1-18	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-18	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-18	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

1. Document DE-A-43 39 713 (D1) is considered the closest prior art and discloses a catalytic method for oligomerising unbranched C₂-C₆-olefins for producing softeners.
2. The present application addresses the problem of devising a new method for economically producing surfactant alcohols with low ecotoxicity and high biodegradability.
3. The solution is the method as per Claim 1 [steps (a) to (c)], characterised in that an olefin is used as starting material containing in total at least 60 % by weight hexene isomers, of which 30-80% by weight linear hexene isomers. D1 does not describe this starting material. Claim 1 therefore meets the requirements of PCT Article 33(2).
4. Example 3 of D1 uses as starting material a **linear olefin** comprising a butane/butene mixture, of which 33% by weight n-butane, i-butane and the remaining 67% by weight comprising 11% by weight 1-butene, 35% by weight trans-2-butene, 20% by weight cis-2-butene, and only 1% by weight butene. That document

points away from the use of branched olefins as starting material. Although a person skilled in the art could have used a mixture of branched and linear olefins, there are no indications that good surfactant alcohols or their esters could be obtained in this way. Claim 1 therefore also meets the requirements of PCT Article 33(3).

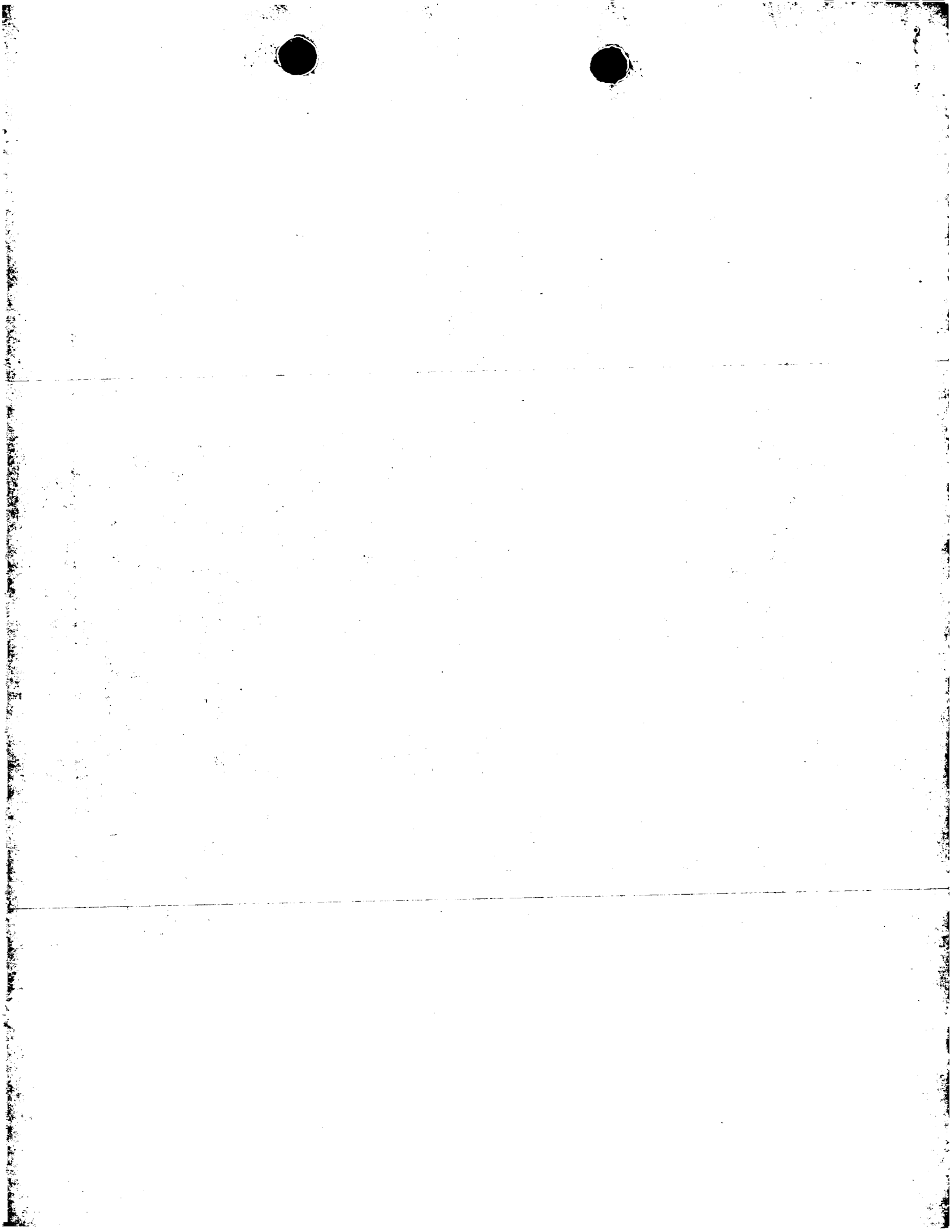
5. Independent Claims 5 and 12 concern olefin mixtures (according to step (a)) and surfactant alcohols and alkoxylation products, respectively [(intermediate) products produced by steps (a) and (b) or (a), (b) and (c)]. These products constitute an alternative to known products and show advantageous properties, that is low ecotoxicity and good biodegradability. These claims therefore also meet the requirements of PCT Article 33(2) and (3).
6. Claims 2-4 and 13 are dependent on Claims 1 and 12, respectively. Claims 14-18 concern the use of the surfactant alcohols as per Claims 12-13. These claims therefore also meet the requirements of PCT Article 33(2) and (3).



VII. Certain defects in the international application

The following defects in the form or contents of the international application have been noted:

7. Contrary to PCT Rule 5.1(a)(ii), the description does not cite document D1 and does not indicate the relevant prior art disclosed therein.



PCTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : C07C 2/10, 11/02, 29/16, 31/125, 41/03, 43/13, C07F 9/11, 9/09	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/56683 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 28. September 2000 (28.09.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/02416 (22) Internationales Anmeldedatum: 17. März 2000 (17.03.00) (30) Prioritätsdaten: 199 12 418.3 19. März 1999 (19.03.99) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): <u>MAAS, Heiko</u> [DE/DE]; Anton-Bruckner-Strasse 10, D-67105 Schifferstadt (DE). <u>RÖPER, Michael</u> [DE/DE]; Pegauer Strasse 10, D-67157 Wachenheim (DE). <u>WALTER, Marc</u> [FR/DE]; Hans-Holbein-Strasse 5d, D-67227 Frankenthal (DE). <u>SCHULZ, Ralf</u> [DE/DE]; Maulbronner Hof 35, D-67346 Speyer (DE). <u>TROPSCH, Jürgen</u> [DE/DE]; Im Oberen Berg 81, D-67354 Römerberg (DE). <u>JÄGER, Hans-Ulrich</u> [DE/DE]; Erschigweg 31, D-67434 Neustadt (DE). (74) Anwalt: ISENBRUCK, Günter; Bardehle, Pagenberg, Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, Theodor-Heuss-Anlage 12, D-68165 Mannheim (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
(54) Title: METHOD FOR PRODUCING ALCOHOL SURFACTANTS AND ALCOHOL ETHER SURFACTANTS, THE PRODUCTS OBTAINED AND THEIR USE		
(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON TENSIDALKOHOLEN UND TENSIDALKOHOLETERN, DIE HERGESTELLTEN PRODUKTE UND IHRE VERWENDUNG		
(57) Abstract		
<p>The invention relates to a method for producing alcohol surfactants and alcohol ether surfactants which are inter alia suitable as surfactants or for producing surfactants. According to the inventive method, olefinic mixtures with a defined minimum content of linear hexene mixtures with a prevailing amount of branched dodecenes are produced which are converted to alcohol surfactants and are then optionally alkoxyated. The alcohol surfactant mixture obtained by the inventive method is characterized by a branching degree of 2.0 to 3.0 and has specifically advantageous properties in terms of its ecotoxicity and biodegradability. The invention further relates to the use of the alcohol surfactants and alcohol ether surfactants as surfactants by glycosidation or polyglycosidation, sulfation or phosphatization.</p>		
(57) Zusammenfassung		
<p>Beschrieben wird ein Verfahren zur Herstellung von Tensidalkoholen und Tensidalkoholethern, die sich u.a. sehr gut als Tenside bzw. zur Herstellung von Tensiden eignen. Dabei werden, ausgehend von Olefingemischen mit einem definierten Mindestgehalt linearer Hexene Gemische mit einem überwiegenden Anteil verzweigter Dodecene hergestellt, die anschliessend zu Tensidalkoholen derivatisiert und danach gegebenenfalls alkoxyliert werden. Das bei dem Verfahren erhaltene Tensidalkohol-Gemisch weist einen Verzweigungsgrad von 2,0 bis 3,0 auf und zeigt insbesondere vorteilhafte Eigenschaften in Bezug auf Ökotoxizität und Bioabbaubarkeit. Beschrieben wird ferner die Verwendung der Tensidalkohole und Tensidalkoholether als Tenside durch Glycosidierung oder Polyglycosidierung, Sulfatierung oder Phosphatierung.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

5 **Verfahren zur Herstellung von Tensidalkoholen und Tensidalkoholethern, die
hergestellten Produkte und ihre Verwendung**

10 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Tensidalkoholen und Tensidalkoholethern, die sich u.a. sehr gut als Tenside bzw. zur Herstellung von Tensiden eignen. Dabei werden, ausgehend von Olefingemischen mit einem definierten Mindestgehalt linearer Hexene Gemische mit einem überwiegenden Anteil verzweigter Dodecene hergestellt, die anschließend zu Tensidalkoholen derivatisiert und danach gegebenenfalls alkoxyliert werden.

15 Die Erfindung betrifft ferner die Verwendung der Tensidalkohole und Tensidalkoholether zur Herstellung von Tensiden durch Glycosidierung oder Polyglycosidierung, Sulfatierung oder Phosphatierung.

20 Fettalkohole mit Kettenlängen von C_8 bis C_{18} werden zur Herstellung von nichtionischen Tensiden eingesetzt. Diese werden mit Alkylenoxiden zu den entsprechenden Fettalkoholethoxilaten umgesetzt. (Kap. 2.3 in: Kosswig/Stache, "Die Tenside", Carl Hanser Verlag, München Wien (1993)). Dabei beeinflusst die Kettenlänge des Fettalkohols unterschiedliche Tensideigenschaften wie z.B. Netzvermögen, Schaumbildung, Fettlösevermögen, Reinigungskraft.

25 Fettalkohole mit Kettenlängen von C_8 bis C_{18} können auch zur Herstellung von anionischen Tensiden, wie Alkylphosphaten und Alkyletherphosphaten genutzt werden. Anstelle von Phosphaten können auch die entsprechenden Sulfate hergestellt werden. (Kap. 2.2 in: Kosswig/Stache, "Die Tenside", Carl Hanser Verlag, München Wien (1993)).

30 Solche Fettalkohole sind aus nativen Quellen zugänglich, z.B. aus Fetten und Ölen, oder aber auf synthetischem Weg durch Aufbau aus Bausteinen mit einer geringeren Zahl an Kohlenstoffatomen. Eine Variante dabei ist die Dimerisierung eines Olefins zu einem Produkt mit doppelter Anzahl von Kohlenstoffatomen und seine Funktionalisierung zu einem Alkohol.

Lineare Olefine geeigneter Kettenlänge sind zur Zeit hauptsächlich nach zwei Verfahren zugänglich:

Bei der Fischer-Tropsch-Synthese fallen neben Paraffinen Olefinisomeren-Gemische als Koppelprodukte an.

Als weitere Quelle für die Gewinnung geeigneter Olefine in technischen Umfang hat sich die Ethylen-Oligomerisierung etabliert. Hierbei kommen sowohl Aluminiumalkyle als Katalysatoren zum Einsatz als auch homogene Nickel-Katalysatoren, wie im Falle des bekannten SHOP-Prozesses der Firma Shell (Weissermel/Arpe, Industrielle organische Chemie).

Olefinfraktionen geeigneter Kettenlänge werden zu Tensidalkoholen weiterverarbeitet. Die Verwendung von Ethylen hat den Nachteil hoher Einsatzstoff-Kosten für den Monomerbaustein. Verfahren zur Herstellung von Tensiden, die auf Ethylen als Ausgangsmaterial basieren, sind daher wirtschaftlich kritisch.

Zur Dimerisierung von Olefinen ist eine Reihe von Verfahren bekannt. So kann die Reaktion an einem heterogenen Kobaltoxid/Kohle-Katalysator durchgeführt werden (FR-A-1 403 273), in Gegenwart von Säuren wie Schwefel- oder Phosphorsäure (FR 964 922), Aluminiumalkyl-katalysiert (WO 97/16398), oder mit einem homogen gelösten Nickelkomplex-Katalysator (US-A-4 069 273). Nach den Angaben der US-A-4 069 273 erhält man bei der Verwendung dieser Nickelkomplex-Katalysatoren - wobei als Komplexbildner 1,5-Cyclooctadien oder 1,1,1,5,5,5 Hexafluorpentan-2,4-dion eingesetzt werden - hochgradig lineare Olefine mit hohem Anteil an Dimerisierungsprodukten.

In der FR-A-1 274.529 wird die durch Lewis-Säuren katalysierte Dimerisierung von Methylpentenen beschrieben, wobei als Lewis-Säure Bortrifluorid eingesetzt wird. Dieses Verfahren hat den Nachteil, daß es schwierig ist, den Katalysator aus dem Reaktionsprodukt abzutrennen. Dadurch werden nicht nur mit Katalysatorresten verunreinigte Produkte erhalten, sondern es tritt auch ein beachtlicher Katalysatorverlust ein.

Die Funktionalisierung der Olefine zu Alkoholen unter Erweiterung des Kohlenstoffgerüsts um ein C-Atom erfolgt zweckmäßigerweise über die Hydroformylierungsreaktion, die ein Gemisch von Aldehyden und Alkoholen liefert, welches nachfolgend

zu Alkoholen hydriert werden kann. Jährlich werden weltweit etwa 7 mio Tonnen Produkte mit Hilfe der Hydroformylierung von Olefinen hergestellt. Eine Übersicht über Katalysatoren und Reaktionsbedingungen des Hydroformylierungsverfahrens geben zum Beispiel Beller et al. in Journal of Molecular Catalysis, A104 (1995), 17-85 oder auch Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, Bd.A5 (1986), Seite 217 ff., Seite 333, sowie die diesbezüglichen Literaturverweise.

Aus der WO 98/23566 ist es bekannt, daß Sulfate, Alkoxyate, Alkoxy sulfate und Karboxylate einer Mischung verzweigter Alkanole (Oxo-Alkohole) gute Oberflächenaktivität in kaltem Wasser zeigen und gute Bio-Abbaubarkeit aufweisen. Die Alkanole der eingesetzten Mischung haben eine Kettenlänge von über 8 Kohlenstoffatomen, sie weisen im Durchschnitt 0,7 bis 3 Verzweigungen auf. Die Alkanolmischung kann, beispielsweise durch Hydroformylierung, hergestellt werden aus Mischungen verzweigter Olefine, die ihrerseits entweder durch Skelettisomerisierung oder durch Dimerisierung interner, linearer Olefine erhalten werden können.

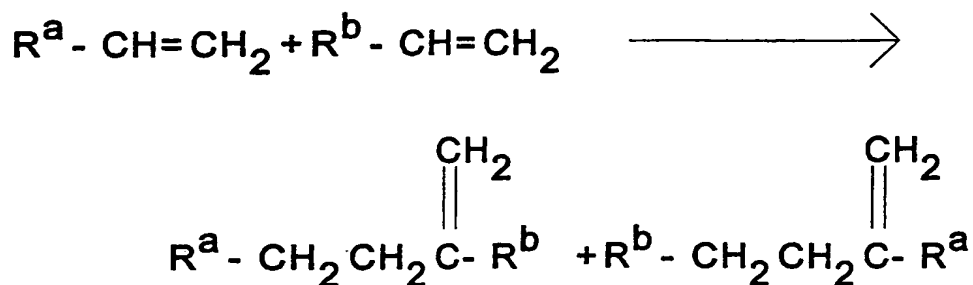
Als Vorteil des Verfahrens wird genannt, daß zur Herstellung des Dimerisierungs-Feeds kein C₃- oder C₄-Olefin-Strom verwendet wird. Daraus folgt, daß nach dem derzeitigen Stand der Technik die dort der Dimerisierung unterworfenen Olefine aus Ethylen hergestellt worden sein müssen (z.B. SHOP-Verfahren). Da Ethylen für die Tensidherstellung ein relativ teures Ausgangsmaterial ist, sind Ethylen-basierende Verfahren gegenüber Verfahren, die von C₃- und/oder C₄-Olefin-Strömen ausgehen, wirtschaftlich benachteiligt.

Die Struktur der Komponenten der Oxo-Alkanolmischung richtet sich nach der Art des Olefingemisches, das der Hydroformylierung unterworfen wurde. Olefingemische, die durch Skelettisomerisierung aus Alphaolefingemischen erhalten wurden, führen zu Alkanolen, die überwiegend an den Enden der Hauptkette, d.h. in den Positionen 2 und 3, gerechnet vom jeweiligen Kettenende, verzweigt sind.

Die oberflächenaktiven Endprodukte werden aus den Alkanolmischungen entweder durch Oxydieren der -CH₂OH-Gruppe zur Carboxylgruppe, oder durch Sulfatieren der Alkanole oder ihrer Alkoxyate gewonnen.

Ähnliche Verfahren zur Herstellung von Tensiden werden in der PCT-Patentanmeldung WO 97/38957 und in der EP-A-787 704 beschrieben. Auch bei den dort beschriebenen

Verfahren wird ein Alphaolefin zu einem Gemisch vorwiegend vinylidenverzweigter Olefindimerer dimerisiert:



5 Anschließend werden die Vinylidenverbindungen doppelbindungsisomerisiert, so daß die Doppelbindung vom Kettenende weiter in die Mitte wandert und anschließend der Hydroformylierung zu einem Oxoalkohol-Gemisch unterworfen. Dieses wird dann weiter, z.B. durch Sulfatierung zu Tensiden umgesetzt. Ein gravierender Nachteil dieses

10 durch Übergangsmetall-katalysierte Oligomerisierung von Ethylen, Ziegler-Aufbaureaktion, Wachscracken oder Fischer-Tropsch-Verfahren gewonnen und stellen daher relativ teure Ausgangsmaterialien für die Tensidherstellung dar. Ein weiterer erheblicher Nachteil dieses bekannten Tensid-Herstellungsverfahrens besteht darin, daß bei ihm zwischen der Dimerisierung der Alphaolefine und der Hydroformylierung des

15 Dimerisierungsprodukts eine Skelettisomerisierung eingeschaltet werden muß, wenn man zu überwiegend verzweigten Produkten kommen will. Aufgrund der Verwendung eines für die Tensidherstellung relativ teuren Ausgangsmaterials und der Notwendigkeit, einen zusätzlichen Verfahrensschritt, die Isomerisierung, einzuschalten ist dieses bekannte Verfahren wirtschaftlich erheblich benachteiligt.

20

In der US-A-5,780,694 wird die Herstellung und Verwendung von Alkoholen mit Verzweigungsgraden zwischen 0,9 und 2 beschrieben. Die Alkohole werden durch homogenkatalysierte Dimerisierung von internen Olefinen und nachfolgende Hydroformylierung hergestellt, wobei der n-Anteil in dem zu dimerisierenden Olefin

25 mehr als 85 Gew.-% beträgt. Als besonderer Vorteil dieser Alkohole wird das Kaltwaschverhalten ihrer Sulfate genannt. Über die Eigenschaften der entsprechenden Ethoxylate und deren Sulfate werden in dieser Druckschrift keine Angaben gemacht. Als weiterer Vorteil dieses Verfahrens wird genannt, daß zur Herstellung der Alkohole keine Propen oder Buten enthaltenden Olefingemische verwendet werden, sondern

30 Gemische, die wenigstens 85 Gew.-% C₆ bis C₁₀ Olefine enthalten.

In der parallelen deutschen Patentanmeldung 198 59 911.0 wird die Herstellung von Tridecanolgemischen durch Dimerisierung von sogenanntem "Dimerpropen" und anschließende Hydroformylierung des Dodecengemisches beschrieben. Es enthält
5 typischerweise weniger als 30 Gew.-% lineare Hexene. Das bei diesem Verfahren eingesetzte "Dimerpropen" ist ein Hexenisomeren-Gemisch, das in Raffinerieprozessen bei der Propen-Oligomerisierung z.B. nach dem @DIMERSOL-Verfahren anfällt (Vergl. Cornils/Herrmann, Applied Homogeneous Catalysis, Verlag Chemie (1996)).

Geeignet als Ausgangsmaterial für dieses Verfahren sind auch Olefingemische, die
10 durch Dimerisierung von C3/C4-Schnitten oder C4-Fraktionen, z.B. nach dem DIMERSOL-Verfahren, hergestellt werden. Das Verhältnis von Ökotoxizität und Bioabbaubarkeit der so hergestellten Alkanolgemische ist jedoch noch nicht optimal.

Aus den geschilderten Nachteilen des Standes der Technik, insbesondere auch aus dem
15 Bedürfnis, die Herstellungskosten herabzusetzen, ergibt sich die Aufgabe, ein Verfahren zur Herstellung von anwendungstechnisch vorteilhaften Tensidalkoholen bereitzustellen, bei dem der Einsatz teurer Rohstoffe, insbesondere des teuren Ethylens, vermieden werden kann.

20 Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß man zu verzweigten Olefinen und Alkoholen (Oxoalkoholen) gelangt, die sich zu sehr gut wirksamen Tensiden weiterverarbeiten lassen - im Folgenden als "Tensidalkohole" bezeichnet-, und die eine vorteilhafte Kombination günstiger Eigenschaften bezüglich ihrer Herstellung und Weiterverarbeitung und insbesondere im Hinblick auf ihre Ökotoxizität und
25 Bioabbaubarkeit aufweisen, wenn man nach dem im Folgenden beschriebenen erfindungsgemäßen Verfahren arbeitet.

Ein Gegenstand dieser Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Tensidalkoholen, die besonders vorteilhafte Eigenschaften im Hinblick auf Ökotoxizität
30 und Bioabbaubarkeit aufweisen, und von entsprechenden Tensidalkoholethern durch

- a) Dimerisierung von Olefingemischen,
- b) Derivatisierung zu primären Alkoholen, und
- c) gegebenenfalls anschließende Alkoxylierung,

das dadurch gekennzeichnet ist, daß man ein Olefingemisch einsetzt,

das 30 bis 80 Gew.-% lineare Hexenisomere und insgesamt mindestens 60 Gew.-% Hexenisomere enthält.

5 Das für das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzte Olefingemisch muß somit zwei Voraussetzungen erfüllen:

1. muß die Summe aller darin enthaltenen Hexenisomeren, d.h. der linearen und der verzweigten Hexenisomeren, mindestens 60 Gew.-%, betragen und

10 2. muß die Summe der darin enthaltenen linearen Hexenisomeren 30 bis 80 Gew.-% betragen.

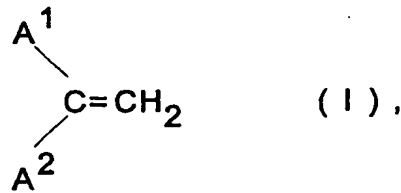
Es hat sich gezeigt, daß nach dem erfindungsgemäßen Verfahren auf besonders ökonomische Weise Produkte mit sehr günstigen Gesamteigenschaften erhalten werden können, wenn man ein Olefingemisch einsetzt, das durch Mischung von Dimerpropen und linearen Hexenen im Gewichtsverhältnis von 0,3:1 bis 1:0,1 erhalten wird.

15 Besonders bevorzugt für den Einsatz in dem erfindungsgemäßen Verfahren ist ein Olefingemisch bestehend aus einer Mischung von Dimerpropen und linearen Hexenen im Gewichtsverhältnis von 0,5:1 bis 1:0,5

20

Bei der Dimerisierung der Hexenisomeren-Gemische (Schritt a) des erfindungsgemäßen Verfahrens) erhält man Dimerisierungsprodukte, die im Hinblick auf die weitere Verarbeitung auf Tensidalkohole besonders günstige Komponenten und eine besonders vorteilhafte Zusammensetzung aufweisen, wenn man einen Dimerisierungs-katalysator einsetzt, der wenigstens ein Element der VIII. Nebengruppe des periodischen Systems enthält, und man die Katalysatorzusammensetzung und die Reaktionsbedingungen so wählt, daß ein Dimerengemisch erhalten wird, welches weniger als 10 Gew.-% von Verbindungen enthält, die ein Strukturelement der Formel I (Vinylidengruppe)

30



worin A¹ und A² aliphatische Kohlenwasserstoffreste sind,
aufweisen.

5

Die Dimerisierung kann homogenkatalysiert oder heterogenkatalysiert durchgeführt werden. Bevorzugt ist die heterogene Verfahrensweise, da hierbei einerseits die Katalysatorabtrennung vereinfacht und das Verfahren damit wirtschaftlicher ist, zum anderen werden keine umweltschädlichen Abwässer erzeugt, wie sie gewöhnlich bei der
10 Abtrennung gelöster Katalysatoren, zum Beispiel durch Hydrolyse, anfallen. Ein weiterer Vorteil des heterogenen Verfahrens besteht darin, daß das Dimerisierungsprodukt keine Halogene, insbesondere Chlor oder Fluor, enthält. Homogen lösliche Katalysatoren enthalten im allgemeinen halogenidhaltige Liganden oder sie werden in Kombination mit halogenhaltigen Cokatalysatoren eingesetzt. Aus
15 solchen Katalysatorsystemen kann Halogen in die Dimerisierungsprodukte eingebaut werden, was sowohl die Produktqualität als auch die Weiterverarbeitung, insbesondere die Hydroformylierung zu Tensidalkoholen erheblich beeinträchtigt.

Zur heterogenen Katalyse werden zweckmäßigerweise Kombinationen von Oxiden von
20 Metallen der VIII. Nebengruppe mit Aluminiumoxid auf Trägermaterialien aus Silizium- und Titanoxiden wie sie beispielsweise aus der DE-A-43 39 713 bekannt sind, eingesetzt. Der heterogene Katalysator kann im Festbett - dann vorzugsweise in grobkörniger Form als 1 bis 1,5 mm-Splitt - oder suspendiert (Partikelgröße 0,05 bis 0,5
25 mm) eingesetzt werden. Die Dimerisierung wird bei heterogener Durchführung zweckmäßigerweise bei Temperaturen von 80 bis 200°C, vorzugsweise von 100 bis 180°C, unter dem bei der Reaktionstemperatur herrschenden Druck, gegebenenfalls auch unter einem Schutzgasüberdruck, im geschlossenen System ausgeführt. Zur Erzielung optimaler Umsätze wird das Reaktionsgemisch zweckmäßigerweise mehrfach im Kreis geführt, wobei kontinuierlich ein bestimmter Anteil des zirkulierenden
30 Produkts ausgeschleust und durch Ausgangsmaterial ersetzt wird.

Bei der erfindungsgemäßen Dimerisierung werden Mischungen einfach ungesättigter Kohlenwasserstoffe erhalten, deren Komponenten überwiegend die doppelte Kettenlänge haben wie die Ausgangs-Olefine.

Die Dimerisierungskatalysatoren und die Reaktionsbedingungen werden im Rahmen der obigen Angaben zweckmäßigerweise so gewählt, daß die erfindungsgemäß hergestellten Olefingemische einen hohen Anteil - in der Regel über 85%, insbesondere über 90% - von Komponenten mit Verzweigungen und einen geringen Anteil - in der Regel unter 15, insbesondere unter 10% - unverzweigter Olefine enthalten. Ein weiteres Charakteristikum ist, daß an den Verzweigungsstellen der Hauptkette überwiegend Gruppen mit (y-4) und (y-5) C-Atomen gebunden sind, wobei y die Kohlenstoffatom-Anzahl des dimerisierten Monomers ist. Der Wert (y-5)=0 bedeutet, daß keine Seitenkette vorhanden ist.

Bei erfindungsgemäß hergestellten C₁₂-Olefingemischen trägt die Hauptkette demnach an den Verzweigungspunkten vorzugsweise Methyl- oder Ethylgruppen.

15

Es wurde ferner gefunden, daß die Dimerisierungsgemische dann besonders gut weiter zu derivatisieren sind, wenn die Lage der Doppelbindung bestimmte Anforderungen erfüllt. In diesen vorteilhaften Olefingemischen ist die Lage der Doppelbindungen relativ zu den Verzweigungen dadurch charakterisiert, daß das Verhältnis der "aliphatischen" Wasserstoffatome zu "olefinischen" Wasserstoffatomen im Bereich

20

$H_{\text{aliph.}} : H_{\text{olefin.}} = 47 : 1$ bis $11 : 1$ liegt.

Als "aliphatische" Wasserstoffatome werden solche bezeichnet, die an Kohlenstoffatome gebunden sind, die an keiner C=C-Doppelbindung (π -Bindung) beteiligt sind, als "olefinische" Wasserstoffatome solche, die an ein Kohlenstoffatom gebunden sind, das eine π -Bindung betätigt.

25

Besonders bevorzugt sind Dimerisierungsgemische, bei denen das Verhältnis

$H_{\text{aliph.}} : H_{\text{olefin.}} = 23 : 1$ bis $14 : 1$ ist.

Die nach dem ersten Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens erhältlichen neuen Olefingemische mit den oben genannten Strukturmerkmalen sind ebenfalls ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung. Sie stellen wertvolle Zwischenprodukte insbesondere für die weiteren Schritte des erfindungsgemäßen Verfahrens, nämlich der im Folgenden beschriebene Herstellung von verzweigten primären Alkoholen und Tensiden dar, können aber auch als Ausgangsmaterialien in anderen, von Olefinen

30

ausgehenden technischen Prozessen eingesetzt werden, insbesondere dann, wenn die Endprodukte eine verbesserte biologische Abbaubarkeit haben sollen.

5 Sollen die erfindungsgemäßen Olefingemische zur Herstellung von Tensiden dienen, so werden sie zunächst gemäß dem Schritt b) des erfindungsgemäßen Verfahrens nach an sich bekannten Verfahren zu Tensidalkoholen derivatisiert.

10 Hierzu bestehen verschiedene Wege, die entweder die direkte oder eine auf Umwegen erfolgende Anlagerung von Wasser (Hydratisierung) an die Doppelbindung oder eine Anlagerung von CO und Wasserstoff (Hydroformylierung) an die C=C-Doppelbindung umfassen.

15 Die Hydratisierung der aus dem Verfahrensschritt a) hervorgehenden Olefine erfolgt zweckmäßigerweise durch direkte Wasseranlagerung unter Protonenkatalyse. Natürlich ist auch ein Umweg, beispielsweise über die Addition von hochprozentiger Schwefelsäure zu einem Alkanolsulfat und anschließende Verseifung zum Alkanol möglich. Die zweckmäßigere direkte Wasseranlagerung wird in Gegenwart saurer, insbesondere heterogener, Katalysatoren und in der Regel bei möglichst hohem Olefin-Partialdruck und bei möglichst niedrigen Temperaturen durchgeführt. Als Katalysatoren bewähren sich insbesondere Phosphorsäure auf Trägern, wie z.B. SiO₂ oder Celite, oder auch saure Ionenaustauscher. Die Wahl der Bedingungen richtet sich nach der Reaktivität der umzusetzenden Olefine und kann routinemäßig durch Vorversuche ermittelt werden (Lit.: z.B. A.J.Kresge et al. J.Am.Chem.Soc. 93, 4907 (1971); Houben-Weyl Bd. 5/4 (1960), Seiten 102-132 und 535-539). Die Hydratisierung führt in der Regel zu Mischungen von primären und sekundären Alkanolen, in denen die sekundären Alkanole überwiegen.

30 Für die Herstellung von Tensiden ist es günstiger, von primären Alkanolen auszugehen. Es ist daher bevorzugt, die Derivatisierung – Schritt b) des erfindungsgemäßen Verfahrens – der aus Schritt a) erhaltenen Olefingemische durch Umsetzung derselben mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Gegenwart von geeigneten, vorzugsweise kobalt- oder rhodiumhaltigen Katalysatoren zu verzweigten primären Alkoholen zu bewerkstelligen. (Hydroformylierung)

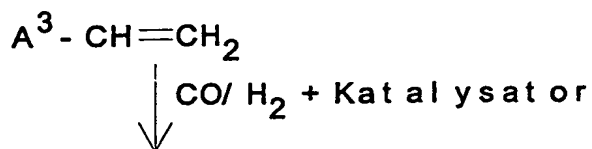
Ein weiterer bevorzugter Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von Mischungen primärer Alkanole, die sich u.a. zur

Weiterverarbeitung zu Tensiden eignen durch Hydroformylierung von Olefinen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man die oben beschriebenen erfindungsgemäßen Olefingemische als Ausgangsmaterial einsetzt.

5 Eine gute Übersicht über das Verfahren der Hydroformylierung mit zahlreichen weiteren Literaturhinweisen findet sich beispielsweise in dem umfangreichen Aufsatz von Beller et al. in Journal of Molecular Catalysis, A104 (1995) 17-85 oder in

Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, Bd.A5 (1986), Seite 217 ff., Seite 333, sowie die diesbezüglichen Literaturverweise.

10 Die dort gegebenen umfassenden Informationen ermöglichen es dem Fachmann, auch die erfindungsgemäßen verzweigten Olefine zu hydroformylieren. Bei dieser Reaktion wird CO und Wasserstoff an olefinische Doppelbindungen angelagert, wobei gemäß dem folgenden Reaktionsschema Mischungen aus Aldehyden und Alkanolen erhalten werden:



15

(n-Verbindung)	(iso-Verbindung)
$\text{A}^3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CHO}$	$+ \text{A}^3\text{-CH(CHO)-CH}_3 + \text{(Alkanal)}$
$\text{A}^3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$	$+ \text{A}^3\text{-CH(CH}_2\text{OH)-CH}_3 \text{ (Alkanol)}$

(A³ = Kohlenwasserstoffrest)

20 Das Molverhältnis von n- und iso-Verbindungen im Reaktionsgemisch liegt je nach den gewählten Verfahrensbedingungen der Hydroformylierung und dem eingesetzten Katalysator in der Regel im Bereich von 1:1 bis 20:1. Die Hydroformylierung wird normalerweise im Temperaturbereich von 90 bis 200° und bei einem CO/H₂-Druck von 2,5 bis 35 MPa (25 bis 350 bar) ausgeführt. Das Mischungsverhältnis von Kohlenmonoxid zu Wasserstoff richtet sich danach, ob vorzugsweise Alkanale oder

25 Alkanole erzeugt werden sollen. Man arbeitet zweckmäßigerweise im Bereich CO:H₂

von 10:1 bis 1:10, vorzugsweise 3:1 bis 1:3, wobei man zur Herstellung von Alkanalen den Bereich der niedrigen Wasserstoffpartialdrucke, zur Herstellung von Alkanolen den Bereich der hohen Wasserstoffpartialdrucke, z.B. $\text{CO:H}_2 = 1:2$, wählt.

Als Katalysatoren eignen sich vor allem Metallverbindungen der allgemeinen Formel
5 $\text{HM}(\text{CO})_4$ oder $\text{M}_2(\text{CO})_8$, wobei M ein Metallatom, vorzugsweise ein Kobalt-, Rhodium- oder Rutheniumatom ist.

Im Allgemeinen werden unter Hydroformylierungsbedingungen aus den jeweils eingesetzten Katalysatoren oder Katalysatorvorstufen katalytisch aktive Spezies der allgemeinen Formel $\text{H}_x\text{M}_y(\text{CO})_z\text{L}_q$ gebildet, worin M für ein Metall der VIII.
10 Nebengruppe, L für einen Liganden, der ein Phosphin, Phosphit, Amin, Pyridin oder jede andere Donorverbindung, auch in polymerer Form, sein kann, und q, x, y und z für ganze Zahlen, abhängig von der Wertigkeit und Art des Metalls sowie der Bindigkeit des Liganden L, stehen, wobei q auch 0 sein kann.

Bei dem Metall M handelt es sich vorzugsweise um Kobalt, Ruthenium, Rhodium,
15 Palladium, Platin, Osmium oder Iridium und insbesondere um Kobalt, Rhodium oder Ruthenium.

Geeignete Rhodiumverbindungen oder Komplexe sind z.B. Rhodium(II)- und Rhodium(III)-salze, wie Rhodium(III)-chlorid, Rhodium(III)-nitrat, Rhodium(III)-sulfat, Kalium-Rhodium-sulfat, Rhodium(II) bzw. Rhodium(III)-carboxylat, Rhodium(II)- und
20 Rhodium(III)-acetat, Rhodium(III)-oxid, Salze der Rhodium(III)-säure, wie z.B. Trisammonium-hexachlororhodat-(III). Weiterhin eignen sich Rhodiumkomplexe wie Rhodiumbiscarbonyl-acetylacetonat, Acetylacetonato-bisethylenrhodium-(I). Vorzugsweise werden Rhodiumbiscarbonyl-acetylacetonat oder Rhodiumacetat eingesetzt.

Geeignete Kobaltverbindungen sind zum Beispiel Kobalt(II)-chlorid, Kobalt(II)-sulfat, Kobalt(II)-carbonat, Kobalt(II)-nitrat, deren Amin- oder Hydratkomplexe, Kobaltcarboxylate wie Kobaltacetat, Kobaltethylhexanoat, Kobaltnaphthenat, sowie der Kobaltcaprolactamat-Komplex. Auch hier können die Carbonylkomplexe des Kobalts wie Dikobaltoctacarbonyl, Tetrakobaltdodecacarbonyl und Hexakobalt-
30 hexadecacarbonyl eingesetzt werden.

Die genannten Verbindungen des Kobalts, Rhodiums und Rutheniums sind im Prinzip bekannt und in der Literatur hinreichend beschrieben, oder sie können vom Fachmann analog zu den bereits bekannten Verbindungen hergestellt werden.

Die Hydroformylierung kann unter Zusatz von inerten Lösungs- oder Verdünnungsmitteln oder ohne solchen Zusatz durchgeführt werden. Geeignete inerte Zusätze sind beispielsweise Aceton, Methyl-ethylketon, Cyclohexanon, Toluol, Xylol, Chlorbenzol, Methylenchlorid, Hexan, Petrolether, Acetonitril sowie die hochsiedenden Anteile aus der Hydroformylierung der Dimerisierungsprodukte.

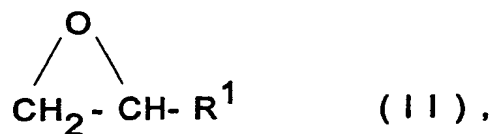
Sofern das erhaltene Hydroformylierungsprodukt einen zu hohen Aldehydgehalt aufweist, kann dieser auf einfache Weise durch eine Hydrierung, zum Beispiel mit Wasserstoff in Gegenwart von Raney-Nickel oder unter Verwendung anderer für Hydrierungsreaktionen bekannter, insbesondere Kupfer, Zink, Kobalt, Nickel, Molybdän, Zirkon oder Titan enthaltender Katalysatoren, beseitigt werden. Dabei werden die Aldehydanteile weitgehend zu Alkanolen hydriert. Eine praktisch restlose Beseitigung von Aldehydanteilen im Reaktionsgemisch läßt sich gewünschtenfalls durch Nachhydrierung, beispielsweise unter besonders schonenden und ökonomischen Bedingungen mit einem Alkaliborhydrid, erreichen.

Die durch Hydroformylierung der erfindungsgemäßen Olefingemische herstellbaren Gemische verzweigter primärer Alkanole sind ebenfalls ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Aus den erfindungsgemäßen Alkanolen können auf unterschiedlichen Wegen nichtionische oder anionische Tenside hergestellt werden.

Nichtionische Tenside werden erhalten durch Umsetzung der Alkanole mit Alkylenoxiden (Alkoxylierung) der Formel II

25



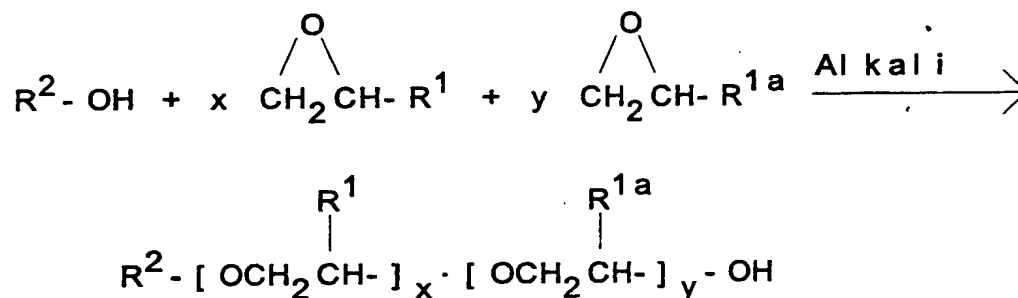
worin R^1 Wasserstoff oder ein geradkettiger oder verzweigter aliphatischer Rest der Formel $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ ist und n für eine Zahl von 1 bis 16, vorzugsweise von 1 bis 8 steht. Insbesondere bedeutet R^1 Wasserstoff, Methyl oder Ethyl.

Die erfindungsgemäßen Alkanole können mit einer einzigen Alkylenoxid-Species oder mit mehreren verschiedenen umgesetzt werden. Bei der Umsetzung der Alkanole mit

den Alkylenoxiden entstehen Verbindungen, die wiederum eine OH-Gruppe tragen und daher erneut mit einem Alkylenoxidmolekül reagieren können. Es werden daher je nach dem Molverhältnis von Alkanol zu Alkylenoxid Reaktionsprodukte erhalten, die mehr oder weniger lange Polyetherketten aufweisen. Die Polyetherketten können 1 bis ca. 200 Alkylenoxid-Baugruppen enthalten. Bevorzugt sind Verbindungen, deren Polyetherketten 1 bis 10 Alkylenoxid-Baugruppen enthalten.

Die Ketten können aus gleichen Kettengliedern bestehen, oder sie können verschiedene Alkylenoxid-Baugruppen aufweisen, die sich bezüglich ihres Restes R¹ voneinander unterscheiden. Diese unterschiedlichen Baugruppen können innerhalb der Kette in statistischer Verteilung oder in Form von Blöcken vorliegen.

Das folgende Reaktionsschema soll die Alkoxylierung der erfindungsgemäßen Alkanole am Beispiel einer Umsetzung mit zwei verschiedenen Alkylenoxiden, die in unterschiedlichen Mol-Mengen x und y eingesetzt werden, veranschaulichen.



R¹ und R^{1a} sind verschiedene Reste im Rahmen der oben für R¹ gegebenen Definitionen und R²-OH ist ein erfindungsgemäßes verzweigtes Alkanol.

Vorzugsweise wird die Alkoxylierung durch starke Basen katalysiert, die zweckmäßigerweise in Form eines Alkalihydroxids oder Erdalkalihydroxids, in der Regel in einer Menge von 0,1 bis 1 Gew.-% bezogen auf die Menge des Alkanols R²-OH, zugesetzt werden. (Vergl. G.Gee et al., J. Chem. Soc. (1961), S. 1345; B. Wojtech, Makromol. Chem. 66, (1966), S.180)

Auch eine saure Katalyse der Additionsreaktion ist möglich. Neben Bronstedsäuren eignen sich auch Lewissäuren wie z.B. AlCl₃ oder BF₃. (Vergl. P.H.Plesch, The Chemistry of Cationic Polymerization, Pergamon Press, New York (1963)).

Die Additionsreaktion wird bei Temperaturen von etwa 120 bis etwa 220°C, vorzugsweise von 140 bis 160°C, im geschlossenen Gefäß ausgeführt. Das Alkylenoxid oder die Mischung verschiedener Alkylenoxide wird der Mischung aus erfindungsgemäßem Alkanolgemisch und Alkali unter dem bei der gewählten Reaktionstemperatur herrschenden Dampfdruck des Alkylenoxidgemisches zugeführt. Gewünschtenfalls kann das Alkylenoxid mit bis zu etwa 30 bis 60 % mit einem Inertgas verdünnt werden. Dadurch wird eine zusätzliche Sicherheit gegen explosionsartige Polyaddition des Alkylenoxids gegeben.

Wird ein Alkylenoxidgemisch eingesetzt, so werden Polyetherketten gebildet, in denen die verschiedenen Alkylenoxidbausteine praktisch statistisch verteilt sind. Variationen in der Verteilung der Bausteine längs der Polyetherkette ergeben sich aufgrund unterschiedlicher Reaktionsgeschwindigkeiten der Komponenten und können auch willkürlich durch kontinuierliche Zufuhr einer Alkylenoxidmischung programmgesteuerter Zusammensetzung erreicht werden. Werden die verschiedenen Alkylenoxide nacheinander zur Reaktion gebracht so erhält man Polyetherketten, mit blockartiger Verteilung der Alkylenoxid-Bausteine.

Die Länge der Polyetherketten schwankt innerhalb des Reaktionsprodukts statistisch um einen Mittelwert, der im wesentlichen dem sich aus der Zusatzmenge ergebenden stöchiometrischen Wert entspricht.

Die ausgehend von erfindungsgemäßen Olefingemischen und Alkanolgemischen herstellbaren Alkoxyate stellen ebenfalls einen Gegenstand der vorliegenden Erfindung dar. Sie zeigen eine sehr gute Oberflächenaktivität und können daher als neutrale Tenside in vielen Anwendungsbereichen eingesetzt werden.

Ausgehend von den erfindungsgemäßen Alkanolgemischen können auch oberflächenaktive Glycoside und Polyglycoside (Oligoglycoside) hergestellt werden. Auch diese Substanzen zeigen sehr gute Tensideigenschaften. Sie werden erhalten durch ein- oder mehrfache Umsetzung (Glycosidierung bzw. Polyglycosidierung) der erfindungsgemäßen Alkanolgemische mit Mono-, Di- oder Poly-sacchariden unter Ausschluß von Wasser unter Säurekatalyse. Geeignete Säuren sind beispielsweise HCl oder H₂SO₄. In der Regel werden hierbei Oligoglycoside mit statistischer Kettenlängenverteilung erhalten, wobei der durchschnittliche Oligomerisierungsgrad bei 1 bis 3 Saccharid-Resten liegt.

Bei einer anderen Standardsynthese wird das Saccharid zunächst unter Säurekatalyse mit einem niedermolekularen Alkanol, z.B. Butanol, zum Butanolglycosid acetalisiert. Diese Reaktion kann auch mit wäßrigen Lösungen des Saccharids ausgeführt werden. Das Niederalkanolglycosid, beispielsweise das Butanolglycosid, wird dann mit den erfindungsgemäßen Alkanolgemischen zu den gewünschten erfindungsgemäßen Glycosiden umgesetzt. Überschüssige lang- und kurzkettige Alkanole können nach Neutralisieren des sauren Katalysators aus dem Gleichgewichtsgemisch, z.B. durch Abdestillieren im Vakuum, entfernt werden.

Eine weitere Standardmethode verläuft über die O-Acetylverbindungen der Saccharide. Diese werden mit Halogenwasserstoff, der vorzugsweise in Eisessig gelöst ist, in die entsprechenden O-Acetyl-halosaccharide überführt, die in Gegenwart von Säure bindenden Agenzien mit den Alkanolen zu den acetylierten Glycosiden reagieren.

Bevorzugt für die Glycosidierung der erfindungsgemäßen Alkanolgemische sind Monosaccharide, und zwar sowohl die Hexosen wie Glucose, Fructose, Galactose, Mannose, als auch Pentosen wie Arabinose, Xylose oder Ribose. Besonders bevorzugt zur Glycosidierung der erfindungsgemäßen Alkanolgemische ist die Glucose. Selbstverständlich können auch Gemische der genannten Saccharide für die Glycosidierung eingesetzt werden. Es werden dann je nach den Reaktionsbedingungen Glycoside mit statistisch verteilten Zuckerresten erhalten. Die Glycosidierung kann auch mehrfach erfolgen, sodaß an die Hydroxylgruppen der Alkanole Polyglycosidketten angelagert werden. Bei einer Polyglycosidierung unter Einsatz verschiedener Saccharide können die Saccharid-Bausteine innerhalb der Kette statistisch verteilt sein oder Blöcke gleicher Baugruppen bilden.

Je nach der gewählten Reaktionstemperatur können Furanose- oder Pyranosestrukturen erhalten werden. Zur Verbesserung der Löslichkeitsverhältnisse kann die Reaktion auch in geeigneten Lösungs- oder Verdünnungsmitteln ausgeführt werden.

Standardverfahren und geeignete Reaktionsbedingungen sind in verschiedenen Publikationen beschrieben worden, beispielsweise in "Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry", 5.Auflage Bd. A25 (1994), Seiten 792-793 und in den dort angegebenen Literaturverweisen, von K.Igarashi, Adv. Carbohydr. Chem. Biochem. **34**, (1977), S. 243-283, von Wulff und Röhle, Angew. Chem. **86**, (1974), S.173-187, oder bei Krauch und Kunz, Reaktionen der organischen Chemie, S. 405-408, Hüthig, Heidelberg, (1976).

Die ausgehend von erfindungsgemäßen Olefingemischen und Alkanolgemischen herstellbaren Glycoside und Polyglycoside (Oligoglycoside) stellen ebenfalls einen Gegenstand der vorliegenden Erfindung dar.

5 Sowohl die erfindungsgemäßen Alkanolgemische als auch die daraus hergestellten Polyether können in anionische Tenside überführt werden, indem man sie in an sich bekannter Weise mit Schwefelsäure oder Schwefelsäurederivaten zu sauren Alkylsulfaten oder Alkylethersulfaten oder mit Phosphorsäure oder ihren Derivaten zu sauren Alkylphosphaten bzw. Alkyletherphosphaten verestert (sulfatiert).

10 Sulfatierungsreaktionen von Alkoholen sind bereits beschrieben worden z.B. in US-A-3 462 525, 3 420 875 oder 3 524 864. Details zur Durchführung dieser Reaktion finden sich auch in "Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry", 5.Auflage Bd. A25 (1994), Seiten 779-783 und in den dort angegebenen Literaturverweisen.

Wird Schwefelsäure selbst zur Veresterung eingesetzt, so verwendet man
15 zweckmäßigerweise eine 75 bis 100 gew.-%ige, vorzugsweise 85 bis 98 gew.-%ige Säure (sog. "konzentrierte Schwefelsäure" oder "Monohydrat"). Die Veresterung kann in einem Lösungs- oder Verdünnungsmittel vorgenommen werden, wenn es für die Steuerung der Reaktion, z.B. der Wärmeentwicklung erwünscht ist. In der Regel wird der alkoholische Reaktant vorgelegt, und das Sulfatierungsmittel unter ständigem
20 Durchmischen allmählich zugefügt. Wenn eine vollständige Veresterung der Alkoholkomponente gewünscht wird verwendet man das Sulfatierungsmittel und den Alkanol im Molverhältnis von 1:1 bis 1:1,5, vorzugsweise von 1:1 bis 1:1,2. Geringere Mengen von Sulfatierungsmittel können vorteilhaft sein, wenn Mischungen von erfindungsgemäßen Alkanol-alkoxylaten eingesetzt und Kombinationen von neutralen
25 und anionischen Tensiden hergestellt werden sollen. Die Veresterung wird normalerweise bei Temperaturen von Raumtemperatur bis 85°C, vorzugsweise im Bereich von 45 bis 75°C, ausgeführt.

Gegebenenfalls kann es zweckmäßig sein, die Veresterung in einem niedrig siedenden, mit Wasser nicht mischbaren Lösungs- und Verdünnungsmittel bei dessen Siedepunkt
30 auszuführen, wobei das bei der Veresterung entstehende Wasser azeotrop abdestilliert wird.

Anstelle von Schwefelsäure der oben angegebenen Konzentration können zur Sulfatierung der erfindungsgemäßen Alkanolgemische auch beispielsweise Schwefeltrioxid, Schwefeltrioxid-Komplexe, Lösungen von Schwefeltrioxid in
35 Schwefelsäure ("Oleum"), Chlorsulfonsäure, Sulfurylchlorid oder auch

Amidosulfonsäure eingesetzt werden. Die Reaktionsbedingungen sind dann zweckentsprechend anzupassen.

Wird Schwefeltrioxid als Sulfatierungsmittel eingesetzt so kann die Reaktion auch vorteilhafterweise in einem Fallfilmreaktor im Gegenstrom, gewünschtenfalls auch
5 kontinuierlich, ausgeführt werden.

Die Ansätze werden nach der Veresterung durch Alkalizusatz neutralisiert und, ggf. nach Entfernung überschüssigen Alkalisulfates und eventuell vorhandener Lösungsmittel, aufgearbeitet.

Die durch Sulfatierung erfindungsgemäßer Alkanole und Alkanolether und deren Gemische erhaltenen sauren Alkanolsulfate und Alkanolethersulfate und deren Salze sind
10 ebenfalls ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

In analoger Weise können erfindungsgemäße Alkanole und Alkanolether und deren Gemische mit Posphatierungsagenzien auch zu sauren Phosphorsäureestern umgesetzt
15 (phosphatiert) werden.

Als Phosphatierungsagenzien eignen sich vornehmlich Phosphorsäure, Polyphosphorsäure und Phosphorpentoxid, aber auch POCl_3 , wenn anschließend eine Hydrolyse der verbleibenden Säurechloridfunktionen vorgenommen wird. Die Phosphatierung von Alkoholen ist beispielsweise in Synthesis 1985, Seiten 449 bis 488
20 beschrieben worden.

Auch die durch Phosphatierung erfindungsgemäßer Alkanole und Alkanolether und deren Gemische erhaltenen sauren Alkanolphosphate und Alkanoletherphosphate sind ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

25

Schließlich ist auch die Verwendung der ausgehend von den erfindungsgemäßen Olefingemischen herstellbaren Alkanolethergemische, Alkanolglycoside sowie die sauren Sulfate und Phosphate der Alkanolgemische und der Alkanolethergemische als Tenside ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

30

Die folgenden Ausführungsbeispiele veranschaulichen die Herstellung und Verwendung der erfindungsgemäßen Tenside.

Beispiel 1: Heterogenkatalysierte Dimerisierung von Hexenisomeren-Gemischen.

Ein 2,5 l Drehrührautoklav wurde mit 200 ml eines Katalysators der folgenden
5 Zusammensetzung befüllt:

50 Gew.-% NiO, 34 Gew.-% SiO₂, 13 Gew.-% TiO₂, 3 Gew.-% Al₂O₃ (24 Stdn. bei
160°C in N₂ konditioniert, eingesetzt als Pulver).

500 g 1-Hexen und 500 g Dimerpropen, bestehend aus 23 Gew.-% n-Hexenen, 70
Gew.-% Methylpentenen und 7 Gew.-% Dimethylbutenen, wurden zugegeben und 10 h
10 bei 150°C umgesetzt.

Das erhaltene Reaktionsprodukt wurde destillativ aufgearbeitet und eine Fraktion
bestehend aus über 99 Gew.-% Dodecenen isoliert. Es hat einen Isoindex von 2,1 (¹H-
NMR-spektroskopisch wurden nach Hydrierung des Olefins 4,1 Methyl-
gruppen/Molekül gemessen.), das Verhältnis von aliphatischen zu olefinischen Protonen
15 beträgt 14,7 : 1.

Beispiel 2, Hydroformylierung der erfindungsgemäßen Dodecen-Mischung.

750 g des gemäß Beispiel 1 hergestellten Olefingemisches werden mit 2,94 g Co₂(CO)₈
20 bei 185°C und 280 bar CO/H₂ (Vol.-Verhältnis = 1:1) unter Zusatz von 75 g H₂O in
einem 2,5 l Hubrührautoklaven 7,5 Stunden hydroformyliert. Der Reaktionsaustrag wird
mit 10 gew.-%iger Essigsäure unter Luftenleitung bei 90°C oxidativ entkobaltet. Das
Oxoprodukt wird in einem 2,5 l Rohrreaktor in Rieselfahrweise an einem Co/Mo-
Festbettkatalysator bei 175°C und 280 bar Wasserstoffdruck unter Zusatz von 10 Gew.-
25 % Wasser hydriert. Das Alkoholgemisch wird destillativ aufgearbeitet. Die erhaltene
Tridecanolfraktion hat eine OH-Zahl von 273 mg KOH/g. ¹H-NMR-spektrographisch
wurden 3,5 Methylgruppen/Molekül nachgewiesen, entsprechend einem mittleren
Verzweigungsgrad von 2,5.

30

Beispiel 3, Fettalkoholethoxilat mit 7 mol Ethylenoxid.

400 g des gemäß Beispiel 2 hergestellten Alkanolgemisches werden mit 1,5 g NaOH in einen trockenen 2 l - Autoklaven eingefüllt. Der Autoklaveninhalt wird auf 150°C erhitzt und 616 g Ethylenoxid unter Druck in den Autoklaven gepreßt. Nachdem sich die gesamte Ethylenoxidmenge im Autoklaven befindet, wird der Autoklav für 30 Minuten bei 150°C gehalten. Nach dem Abkühlen wird der Katalysator durch Schwefelsäurezusatz neutralisiert.

Das erhaltene Ethoxylat stellt ein neutrales Tensid dar. Es hat einen Trübungspunkt von 72°C, gemessen nach DIN 53917, 1 gew.-%ig in 10 gew.-%iger wässriger Butyldiglykollösung. Die Oberflächenspannung einer Lösung von 1 g/l der Substanz in Wasser beträgt 25,8 mN/m, gemessen nach DIN 53914.

Beispiel 4, Fettalkoholethoxilat mit 3 mol Ethylenoxid.

600 g des gemäß Beispiel 2 hergestellten Alkanolgemisches werden mit 1,5 g NaOH in einen trockenen 2 l - Autoklaven eingefüllt. Der Autoklaveninhalt wird auf 150°C erhitzt und 396 g Ethylenoxid unter Druck in den Autoklaven gepreßt. Nachdem sich die gesamte Ethylenoxidmenge im Autoklaven befindet, wird der Autoklav für 30 Minuten bei 150°C gehalten. Nach dem Abkühlen wird der Katalysator durch Schwefelsäurezusatz neutralisiert.

Das erhaltene Ethoxylat stellt ein neutrales Tensid dar. Es hat einen Trübungspunkt von 42,1°C, gemessen nach DIN 53917, 1 gew.-%ig in 10 gew.-%iger wässriger Butyldiglykollösung. Die Oberflächenspannung einer Lösung von 1 g/l der Substanz in Wasser beträgt 26,1 mN/m, gemessen nach DIN 53914.

Beispiel 5, Alkylphosphat.

300 g des nach Beispiel 2 hergestellten Alkoholgemisches werden in einem Rührgefäß unter Stickstoff auf 60°C erwärmt und langsam mit 125 g Polyphosphorsäure versetzt. Dabei soll die Temperatur 65°C nicht übersteigen. Gegen Ende der Zugabe wird der Ansatz auf 70°C erwärmt und eine Stunde bei dieser Temperatur weitergerührt.

Das erhaltene Produkt stellt ein anionisches Tensid dar. Eine wässrige Lösung der Substanz in Wasser hat bei einer Konzentration von 1 g/l eine Oberflächenspannung von 28,4 mN/m, gemessen nach DIN 53914.

Beispiel 6, Alkyletherphosphat.

560 g des nach Beispiel 4 hergestellten Fettalkoholethoxylat-Gemisches werden in
5 einem Rührgefäß unter Stickstoff auf 60°C erwärmt und langsam mit 92 g
Polyphosphorsäure versetzt. Dabei soll die Temperatur 65°C nicht übersteigen. Gegen
Ende der Zugabe wird der Ansatz auf 70°C erwärmt und eine Stunde bei dieser
Temperatur weitergerührt.

Das erhaltene Produkt stellt ein anionisches Tensid dar. Eine wässrige Lösung der
10 Substanz in Wasser hat bei einer Konzentration von 1 g/l eine Oberflächenspannung
von 35,2 mN/m, gemessen nach DIN 53914.

Beispiel 7, Alkylsulfat.

15 190 g des gemäß Beispiel 2 hergestellten Tridecanolgemisches werden in einem
Rührgefäß unter Stickstoff auf 60°C erwärmt und langsam mit 98 g konzentrierter
Schwefelsäure versetzt. Dabei soll die Temperatur 65°C nicht übersteigen. Gegen Ende
der Zugabe wird der Ansatz auf 70°C erwärmt und eine Stunde bei dieser Temperatur
weitergerührt.

20 Das erhaltene Produkt stellt ein anionisches Tensid dar. Eine wässrige Lösung der
Substanz in Wasser hat bei einer Konzentration von 1 g/l eine Oberflächenspannung
von 28,9 mN/m, gemessen nach DIN 53914.

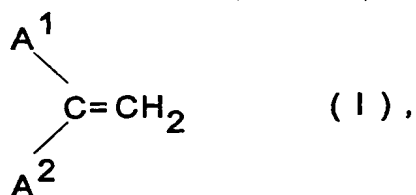
Beispiel 8, Alkylethersulfat.

25 480 g des gemäß Beispiel 4 hergestellten Fettalkoholethoxylat-Gemisches werden in
einem Rührgefäß unter Stickstoff auf 60°C erwärmt und langsam mit 146 g
konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Dabei soll die Temperatur 65°C nicht
übersteigen. Gegen Ende der Zugabe wird der Ansatz auf 70°C erwärmt und eine
30 Stunde bei dieser Temperatur weitergerührt.

Das erhaltene Produkt stellt ein anionisches Tensid dar. Eine wässrige Lösung der Substanz in Wasser hat bei einer Konzentration von 1 g/l eine Oberflächenspannung von 34,9 mN/m, gemessen nach DIN 53914.

Patentansprüche

- 5 1. Verfahren zur Herstellung von Tensidalkoholen, die besonders vorteilhafte Eigenschaften im Hinblick auf Ökotoxizität und Bioabbaubarkeit aufweisen, und von entsprechenden Tensidalkoholethern durch
- a) Dimerisierung von Olefingemischen,
 - b) Derivatisierung zu primären Alkoholen, und
 - c) gegebenenfalls anschließende Alkoxylierung,
- 10 dadurch gekennzeichnet, daß man ein Olefingemisch einsetzt, das 30 bis 80 Gew.-% lineare Hexenisomere und insgesamt mindestens 60 Gew.-% Hexenisomere enthält.
- 15 2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein Hexenisomeren-Gemisch eingesetzt wird, das Dimerpropen und lineare Hexene im Gewichtsverhältnis von 0,3:1 bis 1:0,1 enthält.
- 20 3. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Verfahrensschritt a), die Dimerisierung, heterogenkatalysiert durchgeführt wird.
- 25 4. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Dimerisierungskatalysator einsetzt, der wenigstens ein Element der VIII. Nebengruppe des periodischen Systems enthält,
- und man die Katalysatorzusammensetzung und die Reaktionsbedingungen so wählt, daß ein Dimerengemisch erhalten wird, welches weniger als 10 Gew.-% von Verbindungen enthält, die ein Strukturelement der Formel (I) (Vinylidengruppe)



worin A^1 und A^2 aliphatische Kohlenwasserstoffreste sind, aufweisen.

- 5 5. Olefingemische, herstellbar nach dem Verfahrensschritt a) des Verfahrens des Anspruchs 1.
6. Olefingemische gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen Anteil von über 85%, insbesondere von über 90%, an Komponenten mit
- 10 Verzweigungen und einen geringen Anteil - in der Regel unter 15%, insbesondere unter 10% - an unverzweigten Olefinen enthalten.
7. Olefingemische gemäß mindestens einem der Ansprüche 5 und 6, dadurch gekennzeichnet, daß an den Verzweigungsstellen der Hauptkette überwiegend
- 15 Gruppen mit $(y-4)$ und $(y-5)$ C-Atomen gebunden sind, wobei y die Kohlenstoffatom-Anzahl des dimerisierten Monomers ist.
8. Olefingemische gemäß mindestens einem der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die verzweigten Komponenten des
- 20 Dimerisierungsgemisches im Bereich von $1/4$ bis $3/4$, vorzugsweise von $1/3$ bis $2/3$, der Kettenlänge ihrer Hauptkette eine Verzweigung, oder zwei Verzweigungen an benachbarten C-Atomen, aufweisen.
9. Olefingemische gemäß mindestens einem der Ansprüche 5 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß an den Verzweigungsstellen der Hauptkette überwiegend
- 25 Gruppen mit einem oder zwei C-Atomen gebunden sind.

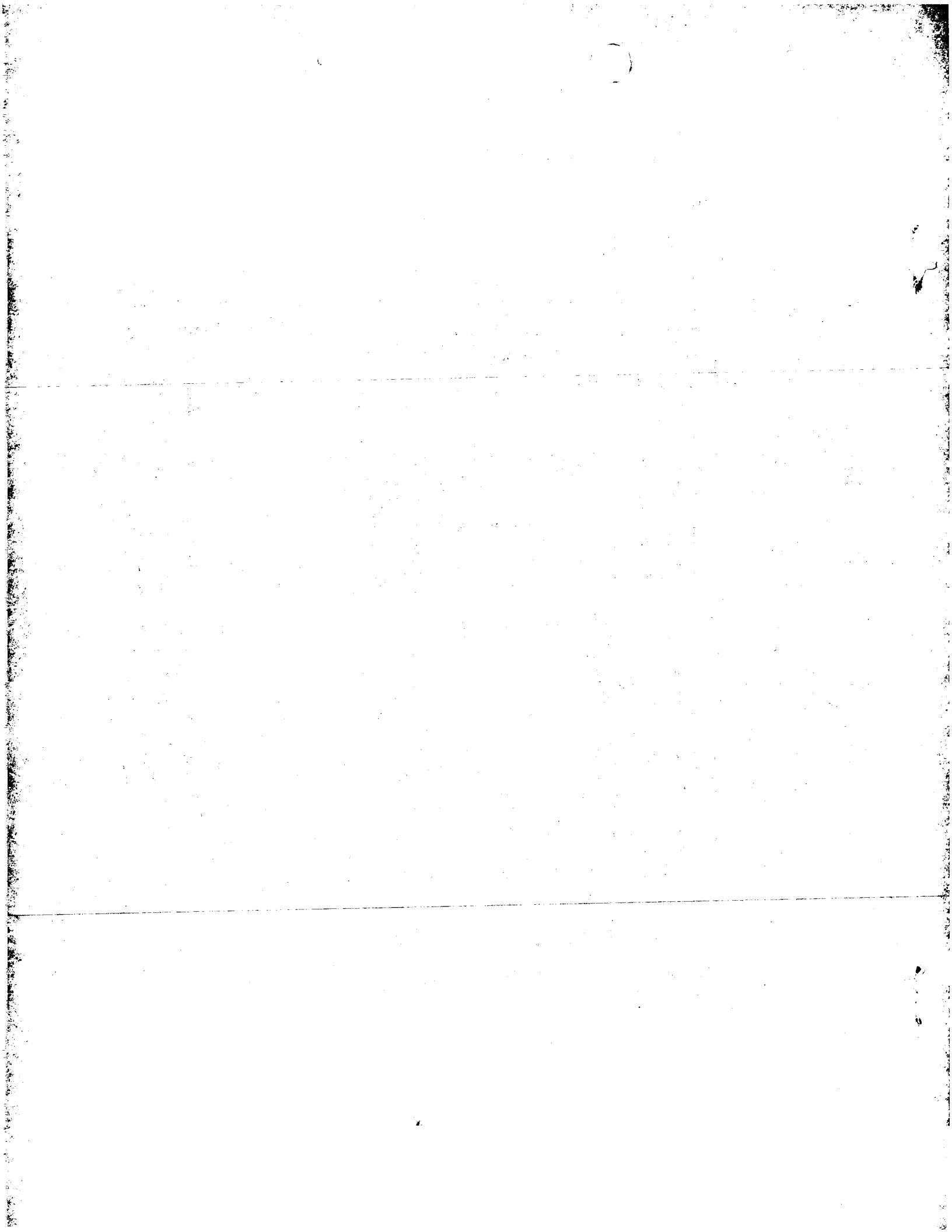
10. Olefingemische gemäß mindestens einem der Ansprüche 5 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß bei den verzweigten Komponenten das Verhältnis der aliphatischen zu olefinischen Wasserstoffatomen im Bereich von
 $H_{\text{aliph.}} : H_{\text{olefin.}} = 47 : 1$ bis $11 : 1$ liegt.
- 5
11. Olefingemische gemäß mindestens einem der Ansprüche 5 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß bei den verzweigten Komponenten das Verhältnis der aliphatischen zu olefinischen Wasserstoffatomen im Bereich von
 $H_{\text{aliph.}} : H_{\text{olefin.}} = 23 : 1$ bis $14 : 1$ liegt.
- 10
12. Tensidalkohole und deren Alkoxylierungsprodukte, herstellbar nach den Verfahrensschritten a), b) und gegebenenfalls c) des Verfahrens des Anspruchs 1.
- 15
13. Tensidalkohole und deren Alkoxylierungsprodukte gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen Verzweigungsgrad zwischen 2,0 und 3,0 aufweisen.
- 20
14. Verwendung der Tensidalkohol-Alkoxylierungsprodukte des Anspruchs 12 als nichtionische Tenside.
- 15.
15. Verwendung der Tensidalkohole des Anspruchs 12 zur Herstellung von Tensiden.
- 25
16. Verwendung der Tensidalkohole des Anspruchs 12 zur Herstellung von Alkanolglycosid- und polyglycosid-Gemischen durch ein- oder mehrfache Umsetzung (Glycosidierung, Polyglycosidierung) mit Mono-, Di- oder Polysacchariden unter Ausschluß von Wasser unter Säurekatalyse oder mit O-Acetylsaccharid-haliden.
- 30

17. Verwendung der Tensidalkohole und deren Alkoxylierungsprodukte des Anspruchs 12 zur Herstellung oberflächenaktiver Sulfate durch Veresterung derselben mit Schwefelsäure oder Schwefelsäurederivaten zu sauren Alkylsulfaten oder Alkylethersulfaten.

5

18. Verwendung der Tensidalkohole und deren Alkoxylierungsprodukte des Anspruchs 12 zur Herstellung oberflächenaktiver Phosphate durch Veresterung derselben mit Phosphorsäure oder ihren Derivaten zu sauren Alkylphosphaten bzw. Alkyletherphosphaten.

10



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/02416

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07C2/10 C07C11/02 C07C29/16 C07C31/125 C07C41/03
 C07C43/13 C07F9/11 C07F9/09

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C C07F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, EPO-Internal, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 43 39 713 A (BASF) 24 May 1995 (1995-05-24) cited in the application the whole document	1
A	GB 1 471 481 A (UOP) 27 April 1977 (1977-04-27) the whole document	1
A	DE 196 04 466 A (BASF) 14 August 1997 (1997-08-14) the whole document	1, 12, 16

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 June 2000

Date of mailing of the international search report

29/06/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

English, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/02416

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 4339713 A	24-05-1995	DE 59407191 D WO 9514647 A EP 0730567 A ES 2122510 T JP 9505618 T US 5849972 A	03-12-1998 01-06-1995 11-09-1996 16-12-1998 03-06-1997 15-12-1998
GB 1471481 A	27-04-1977	CA 1023389 A DE 2415902 A ES 424954 A FR 2224430 A IT 1013103 B JP 50029505 A	27-12-1977 17-10-1974 01-06-1976 31-10-1974 30-03-1977 25-03-1975
DE 19604466 A	14-08-1997	CA 2197111 A EP 0787486 A JP 9227335 A US 5756078 A	09-08-1997 06-08-1997 02-09-1997 26-05-1998

INTERNATIONALER RESEARCHERBERICHT

Internationale Aktenzeichen

PCT/EP 00/02416

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C07C2/10 C07C11/02 C07C29/16 C07C31/125 C07C41/03
 C07C43/13 C07F9/11 C07F9/09

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07C C07F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, EPO-Internal, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 43 39 713 A (BASF) 24. Mai 1995 (1995-05-24) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1
A	GB 1 471 481 A (UOP) 27. April 1977 (1977-04-27) das ganze Dokument	1
A	DE 196 04 466 A (BASF) 14. August 1997 (1997-08-14) das ganze Dokument	1, 12, 16

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

21. Juni 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

29/06/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

English, R

INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/02416

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 4339713 A	24-05-1995	DE 59407191 D WO 9514647 A EP 0730567 A ES 2122510 T JP 9505618 T US 5849972 A	03-12-1998 01-06-1995 11-09-1996 16-12-1998 03-06-1997 15-12-1998
GB 1471481 A	27-04-1977	CA 1023389 A DE 2415902 A ES 424954 A FR 2224430 A IT 1013103 B JP 50029505 A	27-12-1977 17-10-1974 01-06-1976 31-10-1974 30-03-1977 25-03-1975
DE 19604466 A	14-08-1997	CA 2197111 A EP 0787486 A JP 9227335 A US 5756078 A	09-08-1997 06-08-1997 02-09-1997 26-05-1998